

## PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

**Publication number:** JP10036435

**Publication date:** 1998-02-10

**Inventor:** URATA HISAO; AOSHIMA NORIYUKI; NISHIMURA  
SUGIO

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

**- international:** C07C2/06; C07C11/107; C08F4/42; C08F4/78;  
C08F10/00; C10G50/00; C07C2/00; C07C11/00;  
C08F4/00; C08F10/00; C10G50/00; (IPC1-7): C08F4/78;  
C07C2/06; C07C11/107; C08F10/00; C10G50/00

**- European:**

**Application number:** JP19960199036 19960729

**Priority number(s):** JP19960199036 19960729

**Report a data error here**

### Abstract of JP10036435

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an  $\alpha$ -olefin oligomer in a high selectivity and high yields by oligomerizing an  $\alpha$ -olefin by using a specified chromium catalyst prepared in the absence of any  $\alpha$ -olefin and feeding an additional halogen-containing compound into the reaction system during the reaction. **SOLUTION:** In producing an  $\alpha$ -olefin oligomer by oligomerizing an  $\alpha$ -olefin in a solvent by a continuous or semi-batch reaction by using a chromium catalyst prepared by reacting at least a chromium compound, a pyrrole compound, an alkylaluminum compound and a halogen-containing compound in an organic solvent free from any  $\alpha$ -olefin, an additional halogen-containing compound is fed into the reaction system during the reaction. When a halogen-containing compound, especially both a halogen-containing compound and an alkylaluminum compound are additionally fed into the reaction zone according to this process, the catalyst in the reaction zone can be activated with a consequent improved catalyst efficiency. Besides, such activation can be repeated whenever the catalytic activity becomes low.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36435

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/78	M F E		C 0 8 F 4/78	M F E
C 0 7 C 2/06		9734-4H	C 0 7 C 2/06	
		9734-4H	11/107	
C 0 8 F 10/00			C 0 8 F 10/00	
C 1 0 G 50/00			C 1 0 G 50/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-199036

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月29日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 西村 杉雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を有機溶媒中で反応させて得られるクロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うに際し、反応系内で活性低下した触媒を再賦活する。

【解決手段】  $\alpha$ -オレフィンの不存在下にクロム系触媒を調製し、かつ $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の行われている反応領域に追加のハロゲン含有化合物を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ -オレフィンを実質的に含まない有機溶媒中で少なくともクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させて調製したクロム系触媒を用いて、連続式ないしは半回分式反応により溶媒中で $\alpha$ -オレフィンを低重合させて $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造するに際し、反応中にハロゲン含有化合物を追加供給することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒が、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させる前に、クロム化合物又はアルキルアルミニウム化合物にピロール化合物及びハロゲン含有化合物の少なくとも一方を接触させる過程を経て調製されたものであることを特徴とする請求項1記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 クロム系触媒が、クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物を予じめ混合したものと、アルキルアルミニウム化合物とを接触させることにより、調製されたものであることを特徴とする請求項2記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 クロム系触媒が、アルキルアルミニウム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物を予じめ混合したものと、クロム化合物とを接触させることにより調製されたものであることを特徴とする請求項2記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 クロム系触媒が、クロム化合物とピロール化合物とを予じめ混合したものと、アルキルアルミニウム化合物とハロゲン含有化合物とを予じめ混合したものとを接触させることにより調製されたものであることを特徴とする請求項2記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】  $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を連続式反応により行い、且つ反応器内での滞留時間が5分間以上となる個所にハロゲン化合物を追加供給することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】  $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を半回分式反応により行い、且つ反応開始から5分間以上経過した時点で反応器にハロゲン含有化合物を追加供給することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項8】 クロム化合物が、 $\beta$ -ジケトン、 $\beta$ -ケトカルボン酸又は他のカルボン酸とクロムとの塩であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項9】 触媒調製に用いるハロゲン含有化合物が、周期律表の3族、4族、6族、13族、14族及び15族よりなる群から選ばれた元素を含むハロゲン含有化合物であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項10】 ハロゲン含有化合物に加えてアルキルアルミニウム化合物を追加供給することを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項11】 追加供給されるハロゲン含有化合物が、周期律表の13族又は14族の元素に結合したハロゲンを含んでいることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項12】 低重合反応に供する $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、低重合体が主に1-ヘキセンであることを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでに、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物、ピロール化合物、有機アルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、南アフリカ特許Z A 93/0350号明細書には、クロム塩、ピロール化合物、金属アルキル及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られたクロム系触媒を使用して、エチレンを三量化する方法が記載されている。また、EP 668105号明細書には、この触媒の触媒活性の劣化を抑制する方法として、芳香族化合物を添加し触媒を安定化させる方法が記載されている。

【0003】一方、最近、本発明者らは、クロム含有化合物、ピロール化合物、金属アルキル化合物及びハライド源から成るクロム系触媒を使用するに際し、 $\alpha$ -オレフィンと接触する前にはクロム含有化合物と金属アルキル化合物とが接触しない態様を採用した $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を提案した（特開平8-3216号参照）。この方法に従えば、より高い触媒活性でエチレンから1-ヘキセンを得ることが出来る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、南アフリカ特許Z A 93/0350号明細書に記載された方法では、1-ヘキセンの選択率は高いが、工業的な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法という観点からは、触媒活性が未だ不十分であり、且つ触媒活性の劣化が著しい欠点を有する。一方、特開平8-3216号公報に記載された方法では、工業的な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造

方法という観点からは、十分に高い活性が達成されているが、1-ヘキセンの選択率が若干低く、かつ、やはり触媒活性の劣化が著しい欠点を有する。すなわち、何れの触媒系においても、触媒が反応領域に供給されてから30～60分間経過したあたりで触媒が失活し始める。触媒活性の劣化を抑制する方法としては、EP668105号明細書中に記載されているが、この方法では、活性劣化を若干は抑制できるものの、その効果は不十分である。また、反応中に失活した触媒を賦活する方法もまだ知られていない。

【0005】本発明は上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、クロム系触媒を使用して $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造するに際し、反応領域で触媒を賦活することにより、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を極めて高選択率かつ高収率で製造する方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、 $\alpha$ -オ  

$$\text{CrXn}$$

【0009】上記の式中、クロムの価数は0価ないし6価であり、Xは同一又は相互に異なる任意の有機基もしくは無機基又は陰性原子を表す。nは1～6の整数を表すが、2以上が好ましい。有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。例えば、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシ基、 $\beta$ -ケトエステル基及びアミド基等が用いられる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基等のクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0010】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0011】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0012】リン含有化合物としては、ヘキサメチルホ

レフィンを実質的に含まない有機溶媒中で少なくともクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させて調製したクロム系触媒を用いて、連続式又は半回分式反応により溶媒中で $\alpha$ -オレフィンを低重合させて $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造するに際し、反応中にハロゲン含有化合物を追加供給することにより、高選択性を維持したまま活性の低下した触媒を賦活し、高い触媒活性で $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、少なくとも、クロム化合物、ピロール化合物、ハロゲン含有化合物及びアルキルアルミニウム化合物から成るクロム系触媒を使用する。本発明において、クロム系触媒の調製に使用するクロム化合物は、下記一般式(1)で表される。

【0008】

【化1】

…(1)

スホルアミド、ヘキサメチルホスホラトリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が挙げられる。硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。

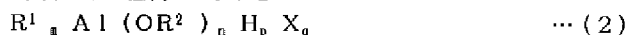
【0013】クロム化合物と電子供与体から成る錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられる。クロム化合物としては、後述する炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、このような化合物としては、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種のシクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。

【0014】クロム化合物のいくつかを例示すると、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$  (但し、Phはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、クロム(II)ビス(トリメチルシリル)アミド、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=$

$\text{CC}_8\text{H}_5(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (但しCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (但しCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が挙げられる。これらの中で、特に好ましいクロム化合物は、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩等である。なお、本発明において、クロム化合物は、クロム原子が含まれていればよく、他の金属を含んでいてもよい。

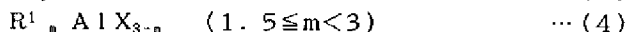
【0015】クロム系触媒の調製に使用するピロール化合物は、ピロール若しくは置換ピロール又はこれらに対応する金属塩すなわち金属ピロリドである。置換ピロールとしては、2, 5-ジメチルピロールの他に、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-ホルミルピロール、2-アセチルピロール、2, 3, 4-トリメチルピロール、3, 4-ジエチルピロール、テトラヒドロインドール、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-2, 2'-ジピロメタン等が挙げられる。

【0016】金属ピロリドの金属は、1族、2族、13族又は14族のものである。好ましい金属ピロリドと



【0019】上記の式中、 $\text{R}^1$  及び $\text{R}^2$  は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子を表し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、一般式

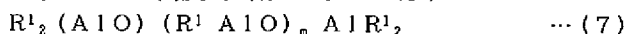
(3)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一



( $0 < m < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq m < 3$ )



( $0 < m < 3$ 、好ましくは $1.5 \leq m < 3$ )



( $0 \leq m \leq 30$ 、好ましくは $1 \leq m$ )

【0021】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。上記のアルキルアルミニウム化合物は2種以上の混合物として使用することも出来る。また、ポリマーの副生が少ないと言う観点から、トリアルキルアルミニウム化合物、特にトリエチルアルミニウムが好適に使用される。更に、トリアルキルアルミニウム化合物とハロゲン化アルキルアルミニウム化合物(アルキルアルミニウムモノク

ロライドやアルキルアルミニウムジクロライド等)との混合物も好適に使用される。

【0017】更に、リチウム-3, 4-ジクロロピロリド、ナトリウム-2, 3, 4, 5-テトラクロロピロリド、リチウム-2, 3, 4-トリメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2, 3, 4-トリメチルピロリド、ナトリウム-3, 4-ジエチルピロリド、ジエチルアルミニウム-3, 4-ジエチルピロリド等も挙げられる。触媒の調製に使用する好適なアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(2)で示されるアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。

【0018】

【化2】

一般式(4)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(5)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(6)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルミノキサン等が挙げられる。なお、各式中の $\text{R}^1$ 、X及び $\text{R}^2$ の意義は前記と同じである。

【0020】

【化3】

ロライドやアルキルアルミニウムジクロライド等)との混合物も好適に使用される。

【0022】触媒の調製に使用するハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよい。その中でも、周期律表の3族、4族、6族、13族、14族及び15族の群から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲンとしては、塩素、臭素が好ましいが、特に塩素が好ましい。クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にアルキルアルミニウム化合物を添加して触媒を調製する際には、無機のハロゲン含有化合物がピロール化合物との反応性が高いので好適に使用される。

【0023】ハロゲン含有化合物の具体例としては、3族の元素を含む塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン等、4族の元素を含む四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム等、13族の元素を含む三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム等、14族の元素を含む四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ヨードメタン、ジクロロメタン、ジヨードメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、アリルクロリド、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ブロモベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、四臭化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド等、15族の元素を含む三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス等、さらには6族の元素を含む五塩化モリブデン、六塩化タングステン等が挙げられる。

【0024】上記のハロゲン含有化合物の中では、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、更に、後述する炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0025】本発明において、クロム系触媒を調製する際の反応媒体である有機溶媒としては、炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒が用いられる。通常、炭素数が30以下の炭化水素又はハロゲン化炭化水素が使用される。このような溶媒の具体例としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族又は脂環式飽和炭化水素、2-ヘキセン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の脂肪族又は脂環式不飽和炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0026】上記の溶媒の中では、脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素、芳香族炭化水素又はこれらの混合物が好ましく、具体的には、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、ベンゼン、トルエン及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。本発明においては、 $\alpha$ -オレフィンの不

存在下、有機溶媒中でクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させてクロム系触媒を調製する。

【0027】上記の触媒調製法により得られる触媒は、触媒活性が高く、且つ、三量体物の選択率が非常に高い。また、得られる三量体中の $\alpha$ -オレフィンの純度も極めて高いという利点がある。 $\alpha$ -オレフィンの存在下にクロム系触媒を調製した場合は、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の選択性が低くなる傾向がある。本発明において、クロム系触媒の $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に対する活性は、触媒調製時のクロム化合物の濃度に大きく依存し、触媒調製時のクロム濃度が低い方が高活性な触媒が得られる。従って、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル中のクロムとして、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \text{ mol}$ である。特に、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ が好ましい。

【0028】そして、ピロール化合物は、クロム1g原子当たり、通常 $0.001 \text{ mol}$ 以上用いる。好ましくは $0.005 \sim 1000 \text{ mol}$ 、特に $0.01 \sim 100 \text{ mol}$ となるように用いる。アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム1g原子当たり、通常 $50 \text{ mmol}$ 以上であるが、触媒活性及び三量体の選択率を向上させる観点から、 $0.1 \text{ mol}$ 以上が好ましい。その上限は経済性の観点から、 $10^4 \text{ mol}$ 以下である。

【0029】ハロゲン含有化合物は、クロム1g原子当たり、通常 $1 \text{ mmol}$ 以上、好ましくは $50 \text{ mmol}$ 以上用いる。ハロゲン含有化合物の使用量の上限は特になく、例えば、ハロゲン化炭化水素溶媒中にクロム化合物、ピロール化合物及びアルキルアルミニウム化合物を添加して触媒調製を行うことが出来る。触媒調製は、酸素及び水の不存在下で行うのが好ましい。触媒調製時の温度は、任意に選択することが出来るが、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。触媒の生成は、各成分を混合してから短時間、通常は数分で実質上完了するものと考えられ、長くても数時間で触媒生成は完了する。

【0030】なお、有機溶媒にクロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物（特に無機のハロゲン含有化合物）を添加して得た混合液にアルキルアルミニウム化合物を添加してクロム系触媒を調製する場合には、アルキルアルミニウム化合物を添加する前に、ピロール化合物とハロゲン含有化合物との反応生成物を、 $3100 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ に特徴的な幅広い赤外吸収を示す沈澱物として生成させるのが好ましい。この吸収は水素結合したNH伸縮振動に帰属される。

【0031】上記の沈澱物を生成させるのに必要な時間は、反応温度、各成分の濃度に依るが、前述した反応温度及び各成分濃度を維持する場合、通常数分程度である。従って、クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にアルキルアルミニウム化合物を添加して触媒を調製する場合の、全所要時間は3分間以

上、好ましくは7分間以上である。特に、ハロゲン含有化合物として無機ハロゲン含有化合物を使用する方法は、室温程度でピロール化合物とハロゲン含有化合物の反応が速やかに進行するため好ましい。触媒は、溶媒中に各触媒成分を添加する順序に従って、各種の調製法で調製される。

【0032】通常は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とは最後に接触させる。すなわちクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させる段階では、ピロール化合物とハロゲン含有化合物とは、クロム化合物又はアルキルアルミニウム化合物と混合されているのが好ましい。例えば次のような調製法が用いられる。

【0033】(1)クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液と、アルキルアルミニウム化合物を混合して反応させる方法。

(2)ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の混合液とクロム化合物を混合して反応させる方法。

(3)クロム化合物とピロール化合物の混合液と、アルキルアルミニウム化合物とハロゲン含有化合物の混合液を混合して反応させる方法。

【0034】上記の調製法において、混合に際し何を何れに添加するかは任意である。例えば、上記の調製法(3)においては、アルキルアルミニウム化合物とハロゲン含有化合物の混合液に、クロム化合物とピロール化合物の混合液を添加してもよく、またその逆でもよい。上記の調製法(1)において、ハロゲン含有化合物として無機ハロゲン化合物を使用する場合は、前述の通り、クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液とアルキルアルミニウム化合物を混合する前に、ピロール化合物とハロゲン含有化合物との反応生成物を沈澱物として生成させるのが好ましい。これにより $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に対し活性の高い触媒が得られる。

【0035】アルキルアルミニウム化合物を添加する前に、ピロール化合物とハロゲン含有化合物との反応生成物を沈澱物として生成させる方法で調製されるクロム系触媒は、 $\alpha$ -オレフィンの低重合活性が高い。その理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推察される。

【0036】すなわち、ピロール化合物とハロゲン含有化合物を反応させると、 $\alpha$ -オレフィンの三量体を高選択的に与える高活性な触媒活性種生成に必須の基質が生成する。クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にアルキルアルミニウム化合物を添加する場合には、予めこの反応を十分行わせて基質を生成させておかないと、クロム化合物とアルキルアルミニウムが接触する際、クロム化合物と、未反応のピロール化合物及びアルキルアルミニウム化合物の反応が同時に生じ、極めて不安定なアルキルクロム化合物が生成

する。そして、このアルキルクロム化合物は、特開平6-145241号公報に記載されている様に、 $\alpha$ -オレフィン不存在下、更に、分解還元反応が進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起される。従って、クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にアルキルアルミニウム化合物を添加する場合は、効率的に触媒活性種を生成させるため、アルキルアルミニウム化合物を添加する前に、ピロール化合物とハロゲン含有化合物との反応生成物を沈澱物として生成させるのが好ましい。

【0037】上記の調製法の中で最も好ましいのは、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にクロム化合物を添加する方法

(2)である。この調製法によれば、 $\alpha$ -オレフィンの低重合活性の高いクロム系触媒が得られ、且つピロール化合物とハロゲン含有化合物の反応がハロゲン含有化合物の種類によらずにアルキルアルミニウム化合物の共存により促進され、溶解度のより高い生成物が生成するという利点がある。

【0038】このようにして得られた触媒は、そのまま $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に用いることができる。また所望ならば、触媒を含む溶液から溶媒を留去して触媒を濃縮ないしは単離し、これをそのまま又は適宜の溶媒に溶解して $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に用いることもできる。また、触媒を無機酸化物等の担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに使用するのが好ましい。すなわち、本発明によれば、担体付触媒としなくても高い触媒活性が得られる。そして、触媒を担体に担持させずに使用することにより、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大という問題をも回避することが出来る。

【0039】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の直鎖又は分岐鎖の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。特にエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0040】低重合反応の溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数4~20の鎖状又は脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素等が使用される。これらは、単独で使用するほか、混合溶媒として使用することも出来る。これらの溶媒を用いる場合には、オレフィン低重合反応の開始に先立ち、重合反応領域においてこれらの溶媒中で触媒を調製することもできる。

【0041】また、低重合反応の溶媒として、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体又は主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。溶媒用としては、炭素数が4~30の $\alpha$ -オレフィンを使用するのが好ましいが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。上記の溶媒の中では、特に、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭素数が4~7の鎖状飽和炭化水素又は脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0042】 $\alpha$ -オレフィン低重合反応帯域の触媒の濃度は、溶媒1リットル中のクロム量として、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲である。低重合反応の反応温度は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲である。一方、反応圧力は、常圧ないし $250 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲から選択し得るが、通常は、 $100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ までの圧力で十分である。反応時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲である。

【0043】なお、反応系に水素を共存させるならば、副生するポリマーの性状が改善されるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。本発明では、前記の触媒調製法に従って調製したクロム系触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの低重合を半回分式反応又は連続式反応として行う。

【0044】半回分式反応では、通常、反応器中に $\alpha$ -オレフィンを連続的に供給して定圧で反応させる。連続式反応では、パイプリアクター又は多段混合槽が使用される。パイプリアクターは、基本的には、直管又はコイル状若しくはU字状の曲管の一端から反応成分を導入し、他端から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。多段混合槽は、基本的には、直列に配置された複数の混合槽の第1槽に反応成分を導入し、順次、後続の槽に移動させ、最終槽から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。

【0045】本発明では、反応中にハロゲン含有化合物を反応帯域に追加供給する。また、ハロゲン含有化合物に加えて、ピロール化合物やアルキルアルミニウム化合物を追加供給するのも好ましい。特に好ましいのは、ハロゲン含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを追加供給することである。ハロゲン含有化合物を追加供給する態様の一つとして、触媒と共にハロゲン含有化合物を追加供給することもできる。例えばハロゲン化炭化水素溶媒中で触媒を調製し、生成した遊離のハロゲン化炭化水素を多量に含む触媒液を、反応帯域に追加供給することができる。追加供給するハロゲン含有化合物、ピロール化合物及びアルキルアルミニウム化合物としては、

通常は触媒調製に用いたものと同じものが用いられるが、所望ならば他のものを用いることもできる。追加供給するハロゲン含有化合物として好ましいのは、四塩化炭素、ヘキサクロエタンその他のハロゲン化炭化水素やエチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、四塩化スズ等、周期律表の第13族又は14族の元素に結合したハロゲン、特に塩素を含有する化合物である。

【0046】本発明方法により、反応帯域にハロゲン含有化合物、特にハロゲン含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを追加供給すると、反応帯域の触媒が賦活され、触媒効率が著しく向上する。すなわち反応に供された触媒は、経時的にその活性が低下して行くが、これにハロゲン含有化合物を供給すると、触媒が賦活されて活性が向上する。しかも、このハロゲン含有化合物による触媒の賦活は、1回限りではなく、触媒活性が低下する毎に反復することができる。従って反応帯域へのハロゲン含有化合物の追加供給は、触媒活性が低下し始める時点、ないしは触媒活性の低下が進行している段階で行うのが好ましい。活性が低下してしまった触媒に添加してこれを賦活することもできるが、生産性の観点からは望ましい方法ではない。本発明方法で用いるクロム系触媒は、反応に供されてから早いもので5分間程度、一般には15分間程度経過した時点から活性が低下し始め、以後、70~80分間に亘って活性低下が進行することが多い。従ってハロゲン含有化合物の追加供給は、通常は、反応に供されてから5分間以上、特に15分間以上経過した触媒の存在する帯域に対して行う。追加供給は1回でもよく、また活性低下する毎に数回に亘って行ってもよい。1回当たりのハロゲン含有化合物の供給量は、賦活しようとする触媒のクロム1g原子当たり、 $0.1 \sim 200 \text{ mol}$ 、特に $1 \sim 100 \text{ mol}$ が好ましい。同様にピロール化合物は $0.1 \sim 100 \text{ mol}$ 、特に $1 \sim 50 \text{ mol}$ が好ましく、アルキルアルミニウム化合物は $1 \sim 1000 \text{ mol}$ 、特に $5 \sim 500 \text{ mol}$ が好ましい。

【0047】従って、本発明を半回分式反応で行う場合には、反応開始後5分間以上経過して $\alpha$ -オレフィンの消費速度が低下してきた段階で、ハロゲン含有化合物を追加供給すればよい。この追加供給を1回ないし数回反復して行うことにより、触媒当たりの $\alpha$ -オレフィン低重合体の生産量を増加させることができる。またパイプリアクターを用いる連続式反応で行う場合には、リアクターの先端から溶媒、触媒、 $\alpha$ -オレフィン等を供給し、リアクターの途中の滞留時間が5分間以上となっている箇所からハロゲン含有化合物を追加供給する。この場合にも更にその下流の数カ所からハロゲン含有化合物を追加供給してもよい。

【0048】多段混合槽を用いて反応を行う場合には、第1槽に溶媒、触媒、 $\alpha$ -オレフィンを供給し、第2槽以降の平均滞留時間が5分間以上となる槽にハロゲン含



有化合物を追加供給すればよい。この場合も最初の追加供給をする槽以降の任意の槽にハロゲン含有化合物を更に追加供給してもよい。反応液からは先ず副生ポリマーを除去して、主生成物である $\alpha$ -オレフィン低重合体を含む溶液を回収する。

【0049】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に有利に製造することが出来る。

【0050】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0051】触媒製造

窒素雰囲気下、室温で2,5-ジメチルピロール29.65mg(0.312mmol)を含む5mlのトルエン溶液に、四塩化スズ54.1mg(0.208mmol)を加え、黄色沈澱物の懸濁液を得た。15分間攪拌後、上記の懸濁液にトリエチルアルミニウム178.9mg(1.56mmol)を含む1.6mlのトルエン溶液を加えて15分間攪拌した。得られた溶液にクロム(III)2-エチルヘキサノエート50mg(0.104mmol)を含む1mlトルエン溶液を加えた。更に1

5分間攪拌後、トルエンを減圧下、室温で留去した。得られた褐色オイルを5mlのシクロヘキサンで希釈し、触媒液5.2mlを得た。

【0052】エチレンの低重合

150℃の乾燥器中で乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。窒素雰囲気下、室温でこのオートクレーブに、シクロヘキサン80ml及び上記の触媒液0.44mlを仕込んだ。オートクレーブを80℃に加熱し、全圧が38kg/cm<sup>2</sup>Gとなる迄オートクレーブにエチレンを導入した。その後、全圧を38kg/cm<sup>2</sup>Gに、反応温度を80℃に維持して反応を行った。

【0053】30分後に反応液をサンプリングした。次いで四塩化炭素2.61mg(0.017mmol)とトリエチルアルミニウム14.91mg(0.13mmol)を含む5mlのn-ヘプタン溶液をオートクレーブに導入し、上記と同一条件で更に30分間反応を続行した。その後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。結果を表1に示す。

【0054】比較例

上記の実施例において調製した触媒を用い、且つ反応途中で追加のハロゲン含有化合物及びアルキルアルミニウム化合物の添加を行わない以外は、実施例と同様にしてエチレンの低重合を行った。結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表 1

		実 施 例		比 較 例	
反応時間		30分間	60分間	30分間	60分間
全生成物量 (g)		16.19	47.18	—	21.07
生成物の組成分布 (wt%)	C <sub>4</sub>	0.04	0.05		0.03
	C <sub>6</sub>	97.4	94.9		97.1
	C <sub>6</sub> 中 <sup>*1</sup>	99.8	99.7		99.8
	C <sub>8</sub>	0.5	0.4		0.5
	C <sub>10-30</sub>	2.0	4.6		2.4
	C <sub>22-30</sub>	0	0		0
	ワックス	0	0		0
	副生ポリエチレン	0.02	0.03		0.02
触媒活性 <sup>*2</sup>		72726	105977		47320

\*1 C<sub>6</sub> 中に占める1-ヘキセンの割合 (%)\*2 g- $\alpha$ -オレフィン/g-Cr·Hr